

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09230600 A**(43) Date of publication of application: **05.09.97**

(51) Int. Cl.

G03F 7/075
G03F 7/038
G03F 7/039
G03F 7/40
H01L 21/027

(21) Application number: **08040933**(22) Date of filing: **28.02.96**(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **MORISAWA HIROSHI**
SHIRAISHI HIROSHI
FURUSAWA KENJI

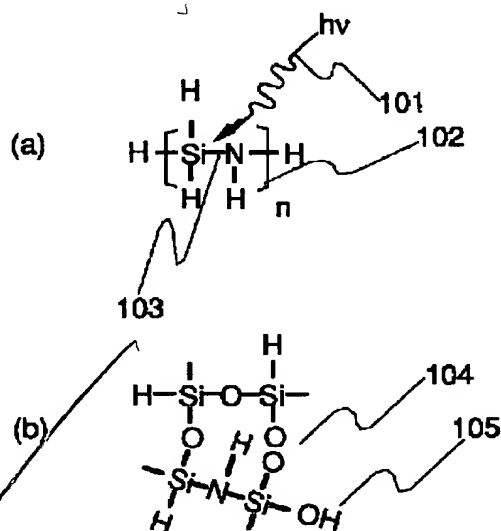
(54) **PATTERN FORMING METHOD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a pattern having very high dry etching resistance by carrying out exposure using a specified short wavelength light source.

SOLUTION: When a film of polyhydrosilazane 102 formed on a substrate by spin coating or other method is irradiated with excimer laser light 101, the exposure energy is chiefly absorbed in the silazane bonds 103 and chemical bonds of photosensitive molecules in the exposed part are activated. The bonds activated by breaking react with oxygen molecules 104 or water 105 and conversion into SiOX is caused. In the exposure, the presence of oxygen or water molecules is important to the reaction. The polyhydrosilazane 102 transmits light of $\approx 220\text{nm}$ wavelength, absorbs light of 2220nm wavelength and hardly transmits light at the wavelength (193nm) of ArF excimer laser light (absorption factor = $20/\mu\text{m}$). High bleaching (absorption factory = $0.3/\mu\text{m}$) by exposure with ArF excimer laser light means efficient conversion into SiO_2 having $\approx 90\%$ transmissivity at 193nm.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



No PAG used

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230600

(43) 公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1		G 0 3 F 7/075	5 1 1
7/038	5 0 5		7/038	5 0 5
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1
7/40			7/40	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-40933

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 森澤 拓

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 白石 洋

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72) 発明者 古澤 健志

東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

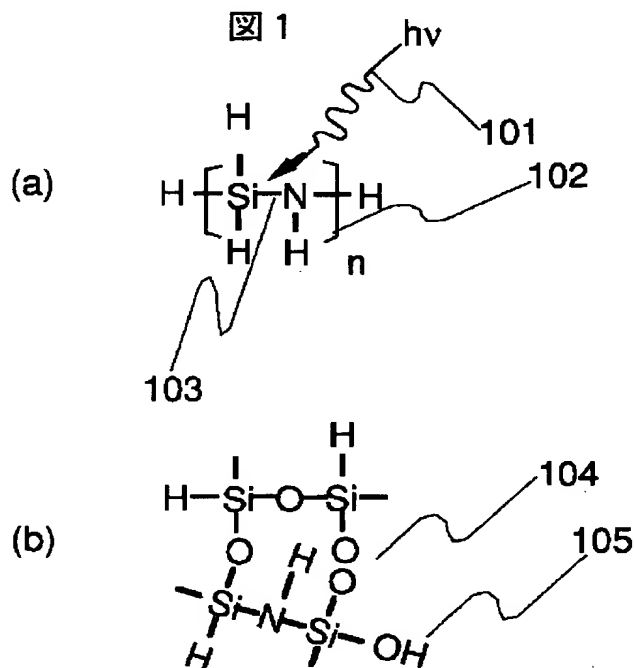
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】被加工材を主表面に有する基体上に形成したシラザン結合(図1、103)を含むレジスト膜に、選択的に光を照射して露光部を直接光酸化し、これを現像して露光部または未露光部を選択的に除去してレジストパターンを形成し、これをマスクとして、下地被加工材をエッチングする。

【効果】高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、優れた寸法制御性を有し、かつ工程数の少ない低コストでスループットの高いパターン形成が可能となり、半導体装置製造に有用である。



【特許請求の範囲】

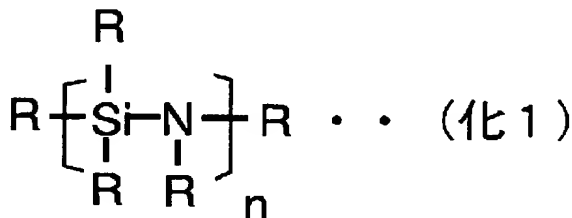
【請求項 1】 シラザン結合を含むポリマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を基体上に形成する第 1 の工程、上記感光性膜に遠紫外光を選択的に露光し、該露光された部分のシラザン結合を切断することにより光酸化する第 2 の工程、上記感光性膜を現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しパターンを形成する第 3 の工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】 半導体光リソグラフィを用いてパターンを形成する工程において、シラザン結合を含むポリマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を基体上に回転塗布により形成する第 1 の工程、上記感光性膜に波長 220 nm 以下の光を選択的に露光し、該露光された部分のシラザン結合を切断することにより光酸化する第 2 の工程、上記感光性膜をウェット現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しパターンを形成する第 3 の工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 3】 上記第 2 の工程において、ArFエキシマレーザー光を用いて露光する事を特徴とする請求項 3 記載のパターン形成方法。

【請求項 4】 前記感光性材料の主成分たるポリマー又はオリゴマーが、化 1 の一般式で表される化合物、またはこれらの混合物である事を特徴とする請求項 2 記載のパターン形成方法。

【化 1】



n は自然数

図中の R は水素基、又は水酸基、又は無機物塩基の何れかを表す。

【請求項 5】 前記第 3 の工程の後、SiO₂化する工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

【請求項 6】 前記基体が被加工材を主表面に有し、前記パターンをマスクとして上記被加工材をエッチングする第 4 の工程を含むことを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

【請求項 7】 前記エッチング後、前記マスクパターンを除去しないことを特徴とする請求項 6 記載のパターン形成方法。

【請求項 8】 半導体装置製造方法で前記装置の主表面にパターンを形成する方法において、シラザン結合を含む

ポリマー又はオリゴマーを主たる成分として構成する感光性材料からなる薄膜を上記装置表面に形成する第 1 の工程、上記感光性膜に波長 220 nm 以下の光を用いて選択的に露光し、露光された部分のシラザン結合を切断して上記露光部を光酸化する第 2 の工程、上記感光性膜を現像して上記露光部、又は上記露光部以外の膜を選択的に除去しパターンを形成する第 3 の工程、上記現像後、前記パターンをマスクとして、前記半導体装置デバイス材料をエッチングする第 4 の工程とを含むことを特徴とする半導体装置製造方法。

【請求項 9】 前記第 4 の工程の後、前記マスクパターンを除去しない事を特徴とする請求項 8 記載の半導体装置製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学的リソグラフィ装置を用いたパターン形成方法及び上記技術を用いた半導体装置製造方法に関するもので、特に MOS 半導体装置製造方法に適する。

【0002】

【従来の技術】 半導体装置製造では回路の高集積化とスループットを両立するパターン形成技術として、短波長化光源による光リソグラフィ技術が用いられている。現在、次世代短波長光源として ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）の研究が進められている。

【0003】 様々な従来レジストパターン形成方法については、例えば「レジスト材料・プロセス技術」技術情報協会刊の第 1 章 1～5 節等に論じられている。

【0004】 また、配線、容量等のパターンを加工する際、該被加工基体 301 上に酸化シリコン膜 302 を形成し、単層有機レジスト法によってパターン形成 303（図 3 a）して、下地酸化シリコン膜に該パターンを転写した後、該転写パターン 302 をエッチングマスクとして上記配線等 301 の加工を行うハードマスク法（図 3 b）が知られている。上記ハードマスク法や多層法の工程を簡略化するために、露光により被加工基体 301 上に直接 SiO_x パターン 302 を形成（図 3 c）して下地の加工 301 を行うハードマスク直接形成法（図 3 d）が検討されている。

【0005】 上記ハードマスク直接形成法に用いる材料プロセスとして、シロキサン結合を持つ材料を光酸化によりパターン形成してそれをマスクに下地の加工を行うパターン形成方法（特願平 7-127769）、又はポリシロキサンに酸発生剤（特開平 6-267937）等を用いるパターン形成方法等が知られている。

【0006】 また、印刷用感光性平板として、紫外線露光により光酸発生剤より生成した酸を用いてシラザン結合を開裂することによりポジ型に働く感光性材料も提案されている（特開昭 61-16687）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記シラザン結合を用いた酸発生剤を含むポジ型感光性材料は、220nm以下でシラザン結合自体が強い吸収を持つためポジ型として機能しない。

【0008】上記ArF用化学増幅型有機レジストは、配線等の金属材料の加工にはエッチング耐性が十分でない等の問題がある。

【0009】上記ハードマスク直接形成法に用いる材料プロセスは、有機物を含むことや化学増幅型のためプロセス裕度に乏しいことといった問題がある。

【0010】本発明の目的は、以上の問題を解決して、極めて大きなドライエッチ耐性を有するパターン形成方法を提供することにある。

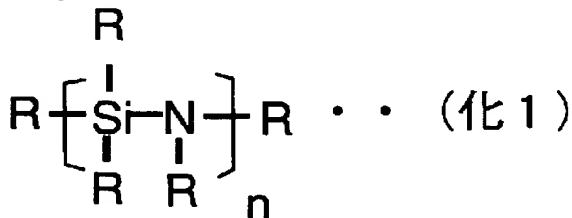
【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下地基体上にシラザン結合を含むポリマー又はオリゴマーを主成分とする感光性材料からなる薄膜を形成した後、その膜を波長220nm以下の光源を用いて選択的に露光して露光部を光酸化し、その後現像して露光部又は未露光部の膜を選択的に除去しパターンを形成する事により達成される。本方法は、波長220nm以下の短波長光源を用いて露光することにより、直接シラザン結合を開裂して光酸化反応を高効率に起こすことを特徴としている。そのため、上記パターン形成法は、前記感光平板用シラザン含有レジストと用途が違う上に、安定性、プロセス裕度等に優れており、構成も作用も違う別発明であることは明らかである。

【0012】上記シラザン結合を持つ感光性材料として、化1の一般式で表される化合物、またはこれらの混合物を用いることができる。

【0013】

【化1】



n は自然数

【0014】化1の図中のRは水素基、又は水酸基、又は無機物塩基の何れかを表す。

【0015】本発明の反応機構をポリヒドロシラザン102の場合について、図1を用いて説明する。

【0016】基体上に回転塗布法等により形成した上記膜にエキシマレーザー光101を照射すると、露光エネルギーは主にシラザン結合103に吸収されて(図1a)露光部中感光分子の化学結合が活性化される。上記切断により活性化された結合は酸素分子104、又は水

105等と反応して SiO_x 化する(図1b)。そのため上記露光においては、酸素分子と水分子の存在が反応に重要である。

【0017】上記光酸化反応は化学増幅反応ではないので寸法制御に優れ、かつ環境耐性をもつ化学反応である。このため、従来化学増幅型レジストにおける(1)空气中アミン等の微量のコンタミネーションにより露光後表面難溶化層が生じる。(2)レジスト感度が空气中放置時間に依存する。(3)露光後の熱処理(PEB)による触媒反応を用いるため、PEBの条件のわずかな変動により感度や寸法が大きくばらついてしまう。

(4)露光部に発生した酸触媒がレジスト中を拡散してしまい寸歩制御性が悪い等の問題を回避することができる。

【0018】この反応は以下の実験結果からも裏付けられる。

【0019】第1に、上記ポリヒドロシラザンのArFエキシマレーザー露光前後のフーリエ赤外吸収スペクトル変化を調べたところ、ArF露光後にシラザン結合による吸収が減少し、シロキサン結合による吸収が増大する。このことは上記ArF(フォトンエネルギーが約6.4eV)露光により、上記ポリヒドロシラザン中のシラザン結合(結合エネルギーが4.4eV)やシリコンと水素(結合エネルギーが3.24eV)の結合を切断し、シロキサン結合(エネルギーが8.3eV)生成する光酸化反応を示している。

【0020】第2に、上記ポリヒドロシラザンは波長220nm以上の光に対しては透明であるが、波長220nm以下光に対しては吸収が強くなりArFエキシマレーザーの波長(193nm)では殆ど光を透過しない(吸収率=20/ μm)。そして、ArF露光により強くブリーチング(吸収率=0.3/ μm)することは、効率よく SiO_2 (193nmで透過率90%以上)化することを示している。

【0021】上記短波長露光により SiO_x 化した該露光部はアルカリ溶液、又はアルコール等の現像液にたいして溶解速度の選択比を得ることができ、ネガ型パターンを得ることができる。なお現像コントラストを向上させるため現像液、現像液濃度等を最適化する事が好ましい。

【0022】以上の説明では、ポリヒドロシラザンの場合について述べたが、本発明の趣旨を変えない範囲のシラザン含有感光材料をすべて用いることができる。

【0023】また、上記感光材と上記基体との密着性を強化するため、下地基体に表面処理を行うことや上記感光材に密着性を向上させる材料を添加することが好ましい。さらに、上記感光性材料に遠紫外光照射によってラジカルを発生させる化合物を導入、混合することは感度の向上に極めて有効である。

【0024】上記 SiO_x パターンは、高効率で SiO

2化しているため O_2 RIEのみならず、塩素等のエッチングガスに対しても高いドライエッチング耐性を持つ。そのため、上記 SiO_x パターンをマスクとして下地ポリシリコン等をドライエッチング加工すると、有機物によって構成された従来のレジストをマスクとする場合より1桁以上高い選択比が得られる。また、露光により半分程度しか酸化しない上記シラン系材料を用いて直接形成したハードマスクと比してもエッチング耐性が高い。

【0025】上記露光時ブリーチングの効果により、下地基体からの反射と膜内多重干渉による寸法変動の影響を抑えられる。また、少なくとも $1.4\mu m$ の膜厚の良好な形状のレジストパターンを形成可能である。

【0026】上記感光性材料に、金属錯体、又は有機金属、又は金属酸化物等を添加するとドライエッチング耐性が向上する。上記の性質はアルミ系、タングステン系等の金属膜のドライエッチングマスクに適用する際、大きな利点となる。

【0027】また、本材料は過去の2層レジスト法における上層レジストとして用いることが可能なことはいうまでもない。また、ウェットエッチングのマスクに用いることも可能である。

【0028】上記現像後、基体を $100^\circ C$ 以上に加熱する、又は酸素アッシングや酸素リアクティブイオンエッチング等により酸素プラズマにさらす、又は波長 $300nm$ 以下の光を照射する等によって、上記パターンの SiO_2 化を促進してドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができる。

【0029】一方、窒素雰囲気中や還元雰囲気中で加熱することにより、レジストパターンをシリコンナイトライド化する事も可能であり、ドライエッチング耐性、吸湿性等の膜の性質を改善することができる。

【0030】上記 SiO_x レジストパターンは下地エッチング加工後、機械的な研磨、又は希フッ酸や強アルカリ等ウェット工程、又はフッ素ガス系等を用いたドライエッチング等により除去することができる。

【0031】前記ハードマスク法、多層レジスト法等を含めた従来の有機レジストを用いるパターン形成工程は、上記パターン形成方法に代替可能である。これにより工程数の少ない寸法制御に優れたパターン形成が可能である。

【0032】上記のパターン形成方法を用いることによりメモリーまたはマイクロプロセッサ等様々な半導体集積回路(LSI)の製造に適用することができる。MOS半導体の場合、LOCOSフィールド酸化のマスクに用いるシリコンナイトライド膜の直接パターン形成や、アモルファスシリコン又はメタル等のゲート材料のパターン形成、タングステンや銅等の配線材料のパターン形成、スルーホール形成等様々な工程で上記パターン形成方法を利用することができる。この際ArFエキシマレーザーステッパーを用いて露光することが望まし

い。工程が簡単のためスループットと歩留まりがよい利点がある。また、寸法制御性がよいので、ゲートの閾値電圧をばらつきを抑えた性能の良いLSIを製造できる。

【0033】上記パターンは下地加工後、除去しても良いが、除去せずに半導体装置中に残せば製造工程は1層簡便になる。この場合その誘電率がCVDシリコン酸化膜等に比べて小さい、また上記パターン中に有機分を含まないため信頼性が高い等の利点がある。また、デバイスの構造上等の理由により、通常のCVD膜や有機ポリイミド膜と組み合わせて使用することも可能である。

【0034】

【発明の実施の形態】

(実施例1) 基板上にポリヒドロシラザンのキシレン15重量パーセント溶液を $2000rpm$ 60秒の条件で回転塗布し、その後 $80^\circ C$ で3分熱処理して、膜厚 $300nm$ レジスト膜を形成した。ポリヒドロシラザンはスピコートにより膜厚 $30\sim 1000nm$ の均一な薄膜が用意に形成可能である。また、アルコール系の溶媒も使用可能なため安全性に優れる。

【0035】上記基板に、ArFエキシマレーザー露光装置($NA=0.55$)を用いて寸法 $0.13\mu m$ から $1\mu m$ の各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド5%水溶液で30秒現像した後水洗して、 $180^\circ C$ 60秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量 $40mJ/cm^2$ に対して、最小寸法 $0.13\mu m$ のパターンが形成されたことを確認した。また、周期型位相シフトマスクを用いた場合には、寸法 $80nm$ のパターンを形成できた。

【0036】また、表面上に段差を有する基体上でパターン形成を行うことも可能であるが、その際プラズマCVDにより薄膜形成を行うと、ステップカバレッジがスピ塗布法による薄膜より良好であった。

【0037】本実施例では、ポリヒドロシラザンをレジストに用いたが、シラザン結合を持つ物質で露光により光酸化する材料なら本実施例に示したものに限らない。

【0038】本実施例により、実用的な感度でArF露光を用いて、高いドライエッチ耐性を持つ微細パターンを形成することができた。

【0039】(実施例2) ポリメチルシルセスキオキサンと、ポリヒドロシラザンの4:1の混合物は、ArFエキシマレーザーに対し $0.5\mu m$ の膜厚で70パーセントの透過率を持つ。上記混合物のエチルセルソルブ10重量パーセント溶液を $2000rpm$ 60秒の条件で回転塗布し、その後 $80^\circ C$ で3分熱処理して、膜厚 $300nm$ のレジスト膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置($NA=0.55$)を用いて寸法 $0.2\mu m$ から $1\mu m$ の各種パターンを露光した。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド5%水

溶液で30秒現像した後水洗して、160℃40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量60mJ/cm²に対して、寸法0.2μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0040】本実施例により、ドライエッチング耐性の高い微細レジストパターンの形成できた。

【0041】（実施例3）シリコン基体上にポリヒドロシラザンとトリクロロフェノール（ラジカル発生剤）を重量比10：1混合溶液を4000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚300nm感光膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置（NA=0.55）を用いて0.13μmから1μmの寸法のパターンを露光した。その後テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド5%水溶液で30秒現像した後、水洗して100℃40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量5mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0042】本実施例では高感度化のためラジカル発生剤としてトリクロロフェノールを用いたが、露光によってラジカルを発生させるものであれば本実施例にとらわれない。例えば、塩素系化合物や、臭素系化合物、沃素系化合物等が考えられるが、使用する化合物の吸収係数によってシラザン含有ポリマーとの混合の比率を調整しなければならない。

【0043】本実施例により、ArF露光により高感度にレジストパターンを形成できた。

【0044】（実施例4）シリコン基体上にポリヒドロシラザンとチタンアルコキシド4：1の10重量パーセント溶液を3000rpm60秒の条件で回転塗布し、その後80℃で3分熱処理して、膜厚200nmレジスト膜を形成した。上記基体に、ArFエキシマレーザー露光装置（NA=0.55）を用いて0.13μmから1μmの寸法のパターンを露光した。テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド5%水溶液で30秒現像した後水洗して、100℃40秒熱処理した。パターン露光部を、走査型電子顕微鏡で観察した結果、レーザー照射量40mJ/cm²に対して、寸法0.13μmのパターンが形成されたことを確認した。

【0045】上記パターンを用いて、タングステン膜をフッ素系ガスを用いてドライエッチングしたところ、CVD法によって形成したシリコン酸化膜ハードマスクとして用いた場合に比べて上記下地タングステン膜に対してエッチング選択比が2倍向上した。本実施例では、ポリヒドロシラザンにチタンアルコキシドを混合した材料を用いたが、シラザン結合を持つ物質で露光により光酸化する材料と、ドライエッチング耐性を向上させる金属含有物との混合物なら本実施例にとらわれず使用することができる。

【0046】（実施例5）次に図2を用いて本発明を用

いたMOS半導体の装置の製造方法について説明する。

【0047】（1）LOCOS形成

シリコン基体201を熱酸化202した後、実施例2に示した方法を用いてLOCOSマスクレジストパターン203を形成した（図2a）。次にこれをマスクとしてフィールド酸化を行ってLOCOS204形成を行った。その後アクティブ領域のレジストパターン膜、酸化シリコン膜を除去した（図2b）。

【0048】（2）ゲート形成

次にドライ酸化によってゲート酸化205を行った後、酸化シリコン膜上にCVDにより膜厚0.2μmのリンをドーブしたアモルファスシリコン膜206を形成し、この基体上に実施例1に示した方法を用いてゲート加工用レジストパターン207を形成した（図2c）。上記パターンをマスクとして、塩素（+酸素）をエッチングガスとしてECRμ波プラズマエッチングをおこない下地ポリシリコンゲート209を加工した（図2d）。

【0049】エッチングガスとして塩素ガスをを用いたが、ポリシリコンのエッチングガスとして用いられるガスなら、本実施例にとらわれず使用できる。例えば臭素（+酸素）等の臭素系ガス、又はフッ素系ガスをを用いてもよい。

【0050】また、本実施例と同様にして、アモルファスシリコンゲート、メタルゲート等の加工を行うことができる。

【0051】（3）コンタクトホール形成

上記ゲート加工用レジストパターンを除去せずに通常のLDD形成プロセスに従いソースドレイン208の形成を行った後、シリコン酸化膜による絶縁膜を形成し平坦化210した。その基体上に0.7μm膜厚のノボラック樹脂膜211を回転塗布により形成してハードベイクした。その後実施例3に示した方法を用いてコンタクトホール用レジストパターン212形成をした（図2e）。次にこれをマスクとした酸素リアクティブイオンエッチングにより下地ノボラック樹脂にパターンを転写した。更にこれをマスクとしてテトラクロロカーボン（+酸素）をエッチングガスに用いてシリコン酸化膜のドライエッチングを行いコンタクトホール213を形成した（図2f）。その後アッシングにより上記樹脂を取り除いた。

【0052】（4）配線形成

配線すべき層にスパッタ法により膜厚0.5μmのアルミニウム膜214を形成した後、実施例4に示した方法を用いて配線用レジストパターン215形成した（図2g）。次にこれをマスクとしてテトラクロロカーボン（+塩素）をエッチングガスに用いたドライエッチングを行い配線216を形成した（図2h）。

【0053】エッチングガスは上記ガスに限らず適当に変更できる。例えばトリクロロホウ素+塩素（+テトラクロロカーボン）等のエッチングガスを用いることもで

きる。

【0054】上記と同様にして、タングステン、チタンナイトライド、銅等の配線パターン形成を行うことができるが、エッチング方法についてはそれぞれ最適化が必要である。

【0055】なお、ここには示さないが、本発明によるパターン形成方法はMOS半導体装置の他の構成要素、例えばDRAMや強誘電体メモリーにおけるキャパシタの加工等に用いる事ができる。本発明によるレジストパターンは極めてドライエッチング耐性に優れるため、これをマスクとして白金-PZT-白金構造のキャパシタ膜を一括してエッチング加工する事も可能である。

【0056】以上の工程を用いてMOS集積回路を製作し、その動作を確認した。本実施例により従来と比べて製造工程の工程数を削減できた。

【0057】以上、MOSLSIの基本パターンに本発明を適用した例について述べたが、本実施例にとらわれずLSIの他の工程や、さらに他の種類や材質の半導体装置、例えばバイポーラLSIやオプティカルエレクトロニクスIC、レーザー、ガリウム砒素系半導体等に適用することもできる。その場合、被加工材、感光材の種類、露光方法、現像方法、エッチング方法やガス等を、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて自由に変えることができるが、レジスト膜厚、塗布条件、エッチングガス等の条件は変更、最適化する事が望ましい。

【0058】

【発明の効果】以上本発明によれば、被加工材を主表面

に有する基体上に形成したシラザン結合を含むレジスト膜に、選択的に光を照射して露光部を直接光酸化し、これを現像して露光部又は未露光部を選択的に除去してレジストパターンを形成することにより、高い解像性能と、大きなドライエッチ耐性、優れた寸法制御性を有するパターン形成が可能である。さらに、上記パターンをマスクとしてデバイス材料をエッチングすることにより工程数の少ない低コストの半導体製造装置製造が可能になる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理を示す模式図である。

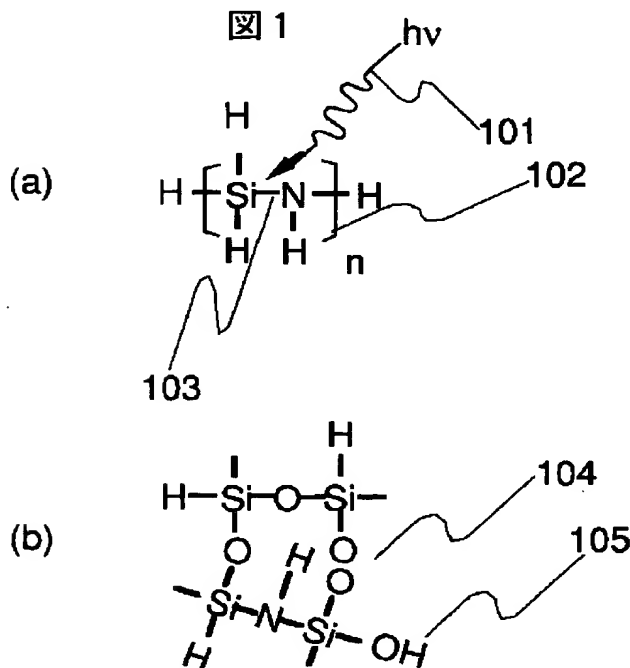
【図2】本発明を用いた実施例を示す模式図である。

【図3】本発明の工程と従来技術の工程の対比を示す模式図である。

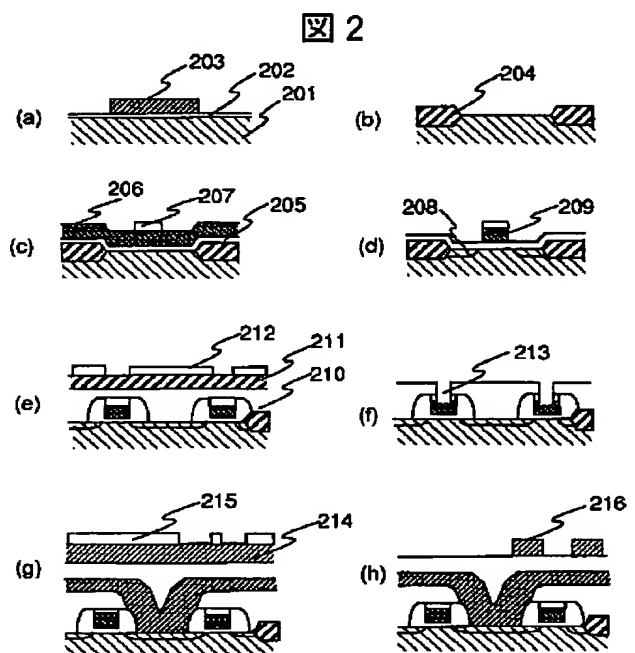
【符号の説明】

301…下地被加工材料、302…酸化シリコン膜、303…有機レジストパターン、101…露光光、102…ポリヒドロシラザン分子、103…シラザン結合、104…酸素、105…水酸基、201…シリコン基体、202…シリコンナイトライド膜、203…LOCOSレジストパターン、204…LOCOS、205…ゲート酸化膜、206…ゲートポリシリコン、207…ゲートレジストパターン、208…ソース・ドレイン、209…ゲート、210…層間絶縁膜、211…ノボラック樹脂膜、212…コンタクトホールレジストパターン、213…コンタクトホール、214…配線材料膜、215…配線レジストパターン、216…配線。

【図1】

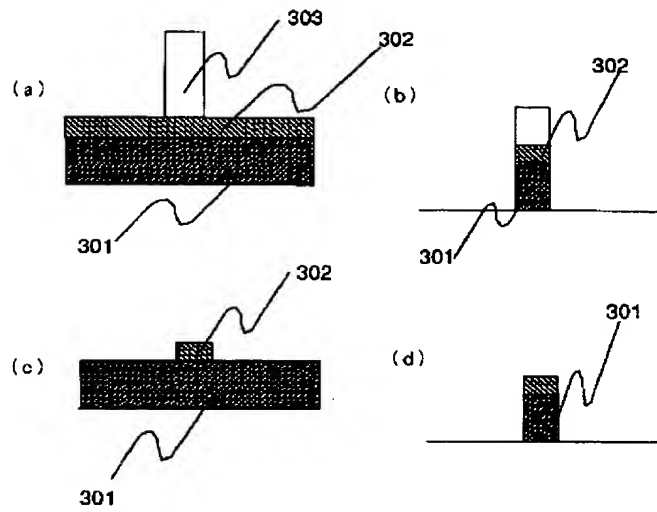


【図2】



【図 3】

図 3



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

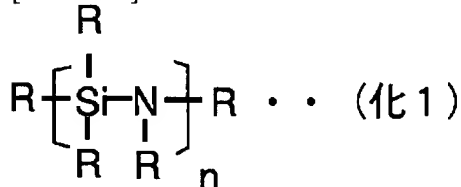
[Claim 1] The 1st process which forms on a base the thin film which consists of a photosensitive material which constitutes polymer or oligomer including silazane combination as a main component, The 2nd process which carries out photooxidation by exposing far-ultraviolet light alternatively on the above-mentioned photosensitive film, and cutting silazane combination of the this exposed portion, The pattern formation method characterized by including the 3rd process which develops the above-mentioned photosensitive film, removes alternatively films other than the above-mentioned exposure section or the above-mentioned exposure section, and forms a pattern.

[Claim 2] The 1st process which forms on a base the thin film which consists of a photosensitive material which constitutes polymer or oligomer including silazane combination as a main component in the process which forms a pattern using semiconductor optical lithography by rotation application, The 2nd process which carries out photooxidation by exposing light with a wavelength of 220nm or less alternatively on the above-mentioned photosensitive film, and cutting silazane combination of the this exposed portion, The pattern formation method which carries out wet development of the above-mentioned photosensitive film, and is characterized by including the 3rd process which removes alternatively films other than the above-mentioned exposure section or the above-mentioned exposure section, and forms a pattern.

[Claim 3] The pattern formation method according to claim 3 characterized by exposing using ArF excimer laser light in the 2nd process of the above.

[Claim 4] The pattern formation method according to claim 2 characterized by the principal component slack polymer or oligomer of the aforementioned photosensitive material being the compounds expressed with the general formula of ** 1, or such mixture.

[Formula 1]



n は自然数

R in drawing expresses any of a hydrogen machine, a hydroxyl group, or an inorganic substance base they are.

[Claim 5] The pattern formation method according to claim 1 characterized by including the process formed into SiO₂ after the 3rd process of the above.

[Claim 6] The pattern formation method according to claim 1 characterized by including the 4th process at which the aforementioned base has a work material on the main front face, and *****s the above-mentioned work material by using the aforementioned pattern as a mask.

[Claim 7] The pattern formation method according to claim 6 characterized by not removing the aforementioned mask pattern after the aforementioned etching.

[Claim 8] In the method of forming a pattern in the main front face of the aforementioned equipment by the semiconductor device manufacture method The 1st process which forms in the above-mentioned equipment front face the thin film which consists of a photosensitive material which constitutes polymer or oligomer including silazane combination as a main component, The 2nd process which uses light with a wavelength of 220nm or less for the above-mentioned photosensitive film, is exposed alternatively, cuts silazane combination of the exposed portion, and carries out photooxidation of the above-mentioned exposure section, The semiconductor device manufacture method characterized by including the 4th process which *****s the aforementioned semiconductor device device material by using the aforementioned pattern as a mask after the 3rd process which develops the above-mentioned photosensitive film, removes alternatively films other than the above-mentioned exposure section or the above-mentioned exposure section, and forms a pattern, and the above-mentioned development.

[Claim 9] The semiconductor device manufacture method according to claim 8 characterized by not removing the

aforementioned mask pattern after the 4th process of the above.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is especially suitable for the MOS semiconductor device manufacture method about the pattern formation method which used optical lithography equipment, and the semiconductor device manufacture method using the above-mentioned technology.

[0002]

[Description of the Prior Art] In semiconductor device manufacture, the optical lithography technology by the short wavelength-ized light source is used as formation technology of the pattern which is compatible in high integration and the throughput of a circuit. Now, research of an ArF excimer laser (wavelength of 193nm) is advanced as the next-generation short wavelength light source.

[0003] The resist pattern formation method is discussed conventionally [various] by Section 1-5 per chapter [the] of resist material and "process technical" technical-information ***** etc., for example.

[0004] Moreover, in case patterns, such as wiring and capacity, are processed, the silicon-oxide film 302 is formed on this processed base 301, and after taking pattern formation 303 (drawing 3 a) and imprinting this pattern on a ground silicon-oxide film by the monolayer organic resist method, the hard-surface-mask-blank method (drawing 3 b) for processing 301, such as the above-mentioned wiring, by using this imprint pattern 302 as an etching mask is learned. In order to simplify the process of the describing [above] hard-surface-mask-blank method or a multilayer method, the hard-surface-mask-blank direct forming method (drawing 3 d) for forming the direct SiO_x pattern 302 on the processed base 301 by exposure (drawing 3 c), and performing processing 301 of a ground is examined.

[0005] The pattern formation method (Japanese Patent Application No. 7-127769) of carrying out pattern formation of the material with siloxane combination by photooxidation as a material process used for the above-mentioned hard-surface-mask-blank direct forming method, and processing a ground into a mask for it, or the pattern formation method of using an acid generator (JP,6-267937,A) etc. for a polysiloxane is learned.

[0006] Moreover, a photosensitive material which works to a positive type is also proposed by cleaving silazane combination as a photosensitive plate for printing using the acid generated from the photo-oxide generating agent by ultraviolet-rays exposure (JP,61-16687,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the silazane combination itself has strong absorption by 220nm or less, the positive-type photosensitivity material containing the acid generator using the above-mentioned silazane combination does not function as a positive type.

[0008] The chemistry amplification type organic ** resist above-mentioned [ArF] has the problem that etching resistance is not enough etc. in processing of metallic materials, such as wiring.

[0009] The material process used for the above-mentioned hard-surface-mask-blank direct forming method has the problem of being deficient in process tolerance, for that the organic substance is included or a chemistry amplification type.

[0010] The purpose of this invention is to solve the above problem and offer the pattern formation method of having very big dry cleaning dirty resistance.

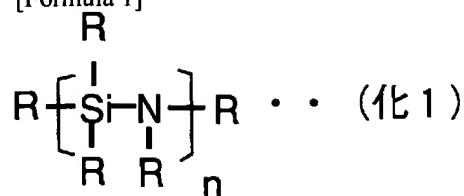
[0011]

[Means for Solving the Problem] After the above-mentioned purpose forms the thin film which consists of a photosensitive material which makes a principal component polymer or oligomer including silazane combination on a ground base, it exposes the film alternatively using the light source with a wavelength of 220nm or less, carries out photooxidation of the exposure section, and it is attained by developing negatives after that, removing the film of the exposure section or the unexposed section alternatively, and forming a pattern. This method is characterized by cleaving direct silazane combination and causing a photooxidation reaction efficient by exposing using the short wavelength light source with a wavelength of 220nm or less. Therefore, a use differs from the aforementioned silazane content resist for sensitization monotonous, and the describing [above] pattern formation method is excellent in stability, process tolerance, etc. upwards, and be [it / another invention from which composition and an operation are different] is clear.

[0012] As a photosensitive material with the above-mentioned silazane combination, the compounds expressed with the general formula of ** 1 or such mixture can be used.

[0013]

[Formula 1]



n は自然数

[0014] R in drawing of ** 1 expresses any of a hydrogen machine, a hydroxyl group, or an inorganic substance base they are.

[0015] The reaction mechanism of this invention is explained about the case of the poly hydronalium silazane 102 using drawing 1.

[0016] If the excimer laser light 101 is irradiated at the above-mentioned film formed by the rotation applying method etc. on the base, exposure energy will mainly be absorbed by the silazane combination 103, and the chemical bond of a sensitization-among the exposure (drawing 1 a) section molecule will be activated. Combination activated by the above-mentioned cutting reacts with the oxygen-content child 104 or water 105 grade, and SiOx-izes (drawing 1 b). Therefore, in the above-mentioned exposure, existence of an oxygen-content child and a moisture child is important for a reaction.

[0017] The above-mentioned photooxidation reaction is a chemical reaction which is excellent in size control since it is not a chemistry amplification reaction, and has environmental resistance. For this reason, an after [exposure] surface refractory-ized layer arises conventionally by the contamination of minute amounts, such as an amine in (1) air in a chemistry amplification type resist. (2) Resist sensitivity is dependent on neglect-among air time. (3) In order to use the catalytic reaction by heat treatment (PEB) after exposure, sensitivity and a size will vary greatly by slight change of the conditions of PEB. (4) The acid catalyst generated in the exposure section diffuses the inside of a resist, and a **** controllability can avoid problems, such as being bad.

[0018] from the experimental result of the following [reaction / this] -- backing **

[0019] When the Fourier infrared-absorption-spectrum change before and behind ArF excimer laser exposure of the above-mentioned poly hydronalium silazane is investigated to the 1st, absorption by silazane combination decreases after ArF exposure, and absorption by siloxane combination increases. This shows the photooxidation reaction which cuts the silazane combination in the above-mentioned poly hydronalium silazane (binding energy is 4.4eV), and combination of silicon and hydrogen (binding energy is 3.24eV), and carries out siloxane joint (energy is 8.3eV) generation by the above-mentioned ArF (photon energy is about 6.4eV) exposure.

[0020] To light with a wavelength of 220nm or more, although the above-mentioned poly hydronalium silazane is transparent to the 2nd, to wavelength the light of 220nm or less, absorption becomes strong and it hardly penetrates light on the wavelength (193nm) of an ArF excimer laser to it (absorption coefficient =20/micrometer). And it is shown that carrying out a breaching (absorption coefficient =0.3/micrometer) strongly by ArF exposure changes efficiently SiO2 (it is 90% or more of permeability at 193nm).

[0021] This exposure section that turned SiOx by the above-mentioned short wavelength exposure can obtain the selection ratio of a dissolution rate so much to developers, such as an alkali solution or alcohol, and can obtain a negative-mold pattern. In addition, in order to raise development contrast, it is desirable to optimize a developer, developer concentration, etc.

[0022] In the above explanation, although the case of a poly hydronalium silazane was described, all the silazane content sensitive material of the range into which the meaning of this invention is not changed can be used.

[0023] Moreover, in order to strengthen the adhesion of the above-mentioned sensitization material and the above-mentioned base, it is desirable to add the material which raises adhesion to to perform surface treatment to a ground base or the above-mentioned sensitization material. Furthermore, it is very effective in improvement in sensitivity to introduce the compound made to generate a radical and to mix by far-ultraviolet light irradiation, into the above-mentioned photosensitive material.

[0024] The above-mentioned SiOx pattern is efficient, and since it has turned SiO2, it has high dry etching resistance also to etching gas, such as not only O2RIE but chlorine. Therefore, if dry etching processing of contest ground polysilicon etc. is carried out by using the above-mentioned SiOx pattern as a mask, a selection ratio higher 1 or more figures than the case where the conventional resist constituted with the organic substance is used as a mask will be obtained. Moreover, etching resistance is high even if it compares with the hard surface mask blank directly formed using the above-mentioned silane system material into which only a half grade oxidizes by exposure.

[0025] According to the effect of a breaching, the influence of the size change by the reflection from a ground base and the multiplex interference in a film can be suppressed at the time of the above-mentioned exposure. Moreover, the resist pattern of the good configuration of at least 1.4-micrometer thickness can be formed.

[0026] If a metal complex, an organic metal, or a metallic oxide is added into the above-mentioned photosensitive material, dry etching resistance will improve. In case the above-mentioned property is applied to the dry etching mask of metal

membranes, such as an aluminum system and a tungsten system, it serves as a big advantage.

[0027] Moreover, this material cannot be overemphasized by that it is possible to use as an upper resist in the past two-layer resist method. Moreover, using for the mask of wet etching is also possible.

[0028] Or it heats a base at 100 degrees or more after the above-mentioned development, it can expose to oxygen plasma by oxygen ashing, oxygen reactive ion etching, etc., or SiO₂-ization of the above-mentioned pattern can be promoted by irradiating light with a wavelength of 300nm or less etc., and the property of films, such as dry etching resistance and hygroscopicity, can be improved.

[0029] On the other hand, by heating in nitrogen atmosphere and reducing atmosphere, it is also possible to silicon-nitride-ize a resist pattern, and the property of films, such as dry etching resistance and hygroscopicity, can be improved.

[0030] The above-mentioned SiO_x resist pattern is removable after ground etching processing with the dry etching which used wet processes, such as mechanical polish or rare fluoric acid, and a strong base, or the fluorine gas system.

[0031] The above-mentioned pattern formation method can be substituted for the pattern formation process using the conventional organic resist including the describing [above] hard-surface-mask-blank method, the multilayer-resist method, etc. The pattern formation which was excellent in the size control with few processes by this is possible.

[0032] It is applicable to manufacture of various semiconductor integrated circuits (LSI), such as memory or a microprocessor, by using the above-mentioned pattern formation method. In the case of an MOS semiconductor, the above-mentioned pattern formation method can be used at various processes, such as pattern formation of wiring materials, such as pattern formation of gate material, such as direct pattern formation of the silicon-nitride film used for the mask of LOCOS field oxidization, and an amorphous silicon or metal, a tungsten, and copper, and formation of a through hole. Under the present circumstances, exposing using an ArF excimer laser stepper is desirable. There is an advantage with the process that an easy hatchet throughput and the yield are sufficient. Moreover, since the size controllability is good, LSI with the sufficient performance which suppressed dispersion for the threshold voltage of the gate can be manufactured.

[0033] Although the above-mentioned pattern may be removed after ground processing, a ***** manufacturing process becomes still simpler into a semiconductor device, without removing. In this case, since the dielectric constant is small and does not contain a part for organic in the above-mentioned pattern compared with a CVD silicon oxide etc., there is an advantage, such as being reliable. Moreover, it is also possible to use it for the reason of the structure superiors of a device combining the usual CVD film or an organic polyimide film.

[0034]

[Embodiments of the Invention]

(Example 1) The rotation application of the xylene 15 percentage-by-weight solution of a poly hydronalium silazane was carried out on the conditions for 2000rpm 60 seconds on the substrate, it heat-treated at 80 degrees C after that for 3 minutes, and 300nm resist film of thickness was formed. The uniform thin film of 30-1000nm of thickness can form a poly hydronalium silazane in preparation with a spin coat. Moreover, the solvent of an alcoholic system is also excellent in usable hatchet safety.

[0035] The ArF excimer laser aligner (NA=0.55) was used for the above-mentioned substrate, and 1-micrometer various patterns were exposed from the size of 0.13 micrometers. Next, it rinsed, after developing negatives for 30 seconds in tetramethylammonium hydroxide 5% solution, and 180 degrees C was heat-treated for 60 seconds. As a result of observing the pattern exposure section with a scanning electron microscope, it was checked to amount of laser radiation 40 mJ/cm² that the pattern with a lower limit of 0.13 micrometers had been formed. Moreover, when a period type phase shift mask was used, the pattern with a size of 80nm has been formed.

[0036] Moreover, although it was also possible to have performed pattern formation on the base which has a level difference on a front face, when plasma CVD performed thin film formation at that time, the step coverage was better than the thin film by the spin applying method.

[0037] In this example, although the poly hydronalium silazane was used for the resist, if it is the material which carries out photooxidation by exposure by the matter with silazane combination, it does not restrict to what was shown in this example.

[0038] By this example, the detailed pattern which has high dry cleaning dirty resistance using ArF exposure by practical sensitivity was able to be formed.

[0039] (Example 2) Poly methyl silsesquioxane and the mixture of 4:1 of a poly hydronalium silazane have 70% of permeability by 0.5-micrometer thickness to an ArF excimer laser. The rotation application of the ethyl Cellosolve 10 percentage-by-weight solution of the above-mentioned mixture was carried out on the conditions for 2000rpm 60 seconds, it heat-treated at 80 degrees C after that for 3 minutes, and the resist film of 300nm of thickness was formed. The ArF excimer laser aligner (NA=0.55) was used for the above-mentioned base, and 1-micrometer various patterns were exposed from the size of 0.2 micrometers. Next, it rinsed, after developing negatives for 30 seconds in tetramethylammonium hydroxide 5% solution, and 160 degrees C was heat-treated for 40 seconds. As a result of observing the pattern exposure section with a scanning electron microscope, it was checked to amount of laser radiation 60 mJ/cm² that the pattern with a size of 0.2 micrometers had been formed.

[0040] this example -- the high detailed resist pattern of dry etching resistance -- it has formed .

[0041] (Example 3) The rotation application of a poly hydronalium silazane and the trichlorophenol (radical generating agent) was carried out on the conditions for 4000rpm 60 seconds on the silicon base, weight ratio 10:1 mixed solutions were heat-treated at 80 degrees C after that for 3 minutes, and 300nm film of thickness was formed. The ArF excimer laser aligner

(NA=0.55) was used for the above-mentioned base, and the pattern with a size of 0.13 to 1 micrometer was exposed. After developing negatives for 30 seconds in after that tetramethylammonium hydroxide 5% solution, it rinsed and 100 degrees C was heat-treated for 40 seconds. As a result of observing the pattern exposure section with a scanning electron microscope, it was checked to amount of laser radiation 5 mJ/cm² that the pattern with a size of 0.13 micrometers had been formed.

[0042] Although the trichlorophenol was used as a radical generating agent in this example for high-sensitivity-izing, if a radical is generated by exposure, it will not be caught by this example. For example, although a chlorine-based compound, a bromine system compound, an iodine system compound, etc. can be considered, the absorption coefficient of the compound to be used must adjust the ratio of mixture with silazane content polymer.

[0043] By this example, the resist pattern has been formed in high sensitivity by ArF exposure.

[0044] (Example 4) The rotation application of the 10 percentage-by-weight solutions of a poly hydronalium silazane and the titanium alkoxide 4:1 was carried out on the conditions for 3000rpm 60 seconds on the silicon base, it heat-treated at 80 degrees C after that for 3 minutes, and 200nm resist film of thickness was formed. The ArF excimer laser aligner (NA=0.55) was used for the above-mentioned base, and the pattern with a size of 0.13 to 1 micrometer was exposed. It rinsed, after developing negatives for 30 seconds in tetramethylammonium hydroxide 5% solution, and 100 degrees C was heat-treated for 40 seconds. As a result of observing the pattern exposure section with a scanning electron microscope, it was checked to amount of laser radiation 40 mJ/cm² that the pattern with a size of 0.13 micrometers had been formed.

[0045] When dry etching of the tungsten film was carried out using fluorine system gas using the above-mentioned pattern, compared with the case where it uses as a silicon-oxide hard surface mask blank formed by CVD, etch selectivity carried out improvement in double precision to the above-mentioned ground tungsten film. Although the material which mixed the titanium alkoxide was used for the poly hydronalium silazane in this example, if it is the mixture of the material which carries out photooxidation by exposure by the matter with silazane combination, and the metal inclusion which raises dry etching resistance, it can be captured and used for this example.

[0046] (Example 5) Next drawing 2 is used and the manufacture method of the equipment of the MOS semiconductor using this invention is explained.

[0047] (1) After carrying out the LOCOS formation silicon base 201 thermal oxidation 202, the LOCOS mask resist pattern 203 was formed using the method shown in the example 2 (drawing 2 a). Next, field oxidization was performed by having made this into the mask, and LOCOS204 formation was performed. The resist pattern film of an active field and the silicon-oxide film were removed after that (drawing 2 b).

[0048] (2) After dry oxidization performed gate oxidization 205 to gate form Shigeji, the amorphous silicon film 206 which doped Lynn of 0.2 micrometers of thickness by CVD was formed on the silicon-oxide film, and the resist pattern 207 for gate processing was formed using the method shown in the example 1 on this base (drawing 2 c). efficient consumer responsemu wave plasma etching was performed by having made chlorine (+ oxygen) into etching gas, having used the above-mentioned pattern as the mask, and the ground poly silicon gate 209 was processed (drawing 2 d).

[0049] Although chlorine gas was used as etching gas, if it is gas used as etching gas of contest polysilicon, it can be captured and used for this example. For example, you may use bromine system gas or fluorine system gas, such as bromate (+ oxygen).

[0050] Moreover, the amorphous silicon-gate and metal gate etc. is processible like this example.

[0051] (3) After forming the source drain 208 according to the usual LDD formation process, without removing the resist pattern for the contact hole formation above-mentioned gate processing, the insulator layer by the silicon oxide was formed and it took flattening 210. On the base, the novolak-resin film 211 of 0.7-micrometer thickness was formed by rotation application, and carried out the postbake. Resist pattern 212 formation for contact holes was carried out using the method shown in the example 3 after that (drawing 2 e). Next, the pattern was imprinted to the ground novolak resin by the oxygen reactive ion etching which made this the mask. Furthermore, the tetrapod chlorocarbon (+ oxygen) was used for etching gas by having made this into the mask, dry etching of a silicon oxide was performed, and the contact hole 213 was formed (drawing 2 f). The above-mentioned resin was removed by ashing after that.

[0052] (4) After forming the aluminum film 214 of 0.5 micrometers of thickness in the layer which should carry out wiring formation wiring by the spatter, it formed resist pattern 215 for wiring using the method shown in the example 4 (drawing 2 g). Next, dry etching which used the tetrapod chlorocarbon (+ chlorine) for etching gas by making this into a mask was performed, and wiring 216 was formed (drawing 2 h).

[0053] Etching gas can be changed not only in the above-mentioned gas but suitably. for example, TORIKUROROHOU -- base -- etching gas, such as + chlorine (+ tetrapod chlorocarbon), can also be used

[0054] Like the above, although circuit pattern formation of a tungsten, titanium night RAIDO, copper, etc. can be performed, about the etching method, optimization is required respectively.

[0055] In addition, although not shown here, the pattern formation method by this invention can be used for processing of the capacitor in other components, for example, DRAM, and ferroelectric random-access memory of an MOS semiconductor device etc. Since the resist pattern by this invention is extremely excellent in dry etching resistance, it can also carry out etching processing of the capacitor film of platinum-PZT-platinum structure collectively by making this into a mask.

[0056] The MOS IC was manufactured using the above process and the operation was checked. Compared with the former, the number of processes of a manufacturing process was reducible with this example.

[0057] As mentioned above, although the example which applied this invention to the basic pattern of MOSLSI was

described, it is not caught by this example but can also apply to other processes of LSI, the kind of further others and the semiconductor device of the quality of the material, for example, a bipolar large-scale integrated circuit, the optical electro nick IC, laser, a gallium arsenide system semiconductor, etc. In this case, as for conditions, such as resist thickness, application conditions, and etching gas, changing and optimizing is desirable although the kind of a work material and sensitization material, the exposure method, the development method, the etching method, gas, etc. are freely changeable unless it deviates from the meaning of this invention.

[0058]

[Effect of the Invention] The pattern formation which has high definition ability, and big dry cleaning dirty resistance and the outstanding size controllability is possible by irradiating light alternatively, carrying out direct photooxidation of the exposure section to a resist film including silazane combination which formed the work material above on the base which it has on the main front face according to this invention, developing this, removing the exposure section or the unexposed section alternatively, and forming a resist pattern. Furthermore, semiconductor-fabrication-machines-and-equipment manufacture of a low cost with few processes is attained by *****ing device material by using the above-mentioned pattern as a mask.

[Translation done.]